

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-169336

(43)Date of publication of application : 14.06.2002

---

(51)Int.Cl. G03G 9/087  
G03G 9/08

---

(21)Application number : 2000-367875

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 04.12.2000

(72)Inventor : EMOTO SHIGERU  
TOMITA MASAMI  
YAMASHITA YUJI  
SUGIYAMA KOSHIN

---

## (54) DRY TONER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dry toner having superior glossiness, transparency, color reproducibility and coloring power and giving high image density and to provide a method for producing the toner.

SOLUTION: The dry toner contains a modified polyester (i) having urea bonds as a toner binder and has such viscoelastic characteristics as  $8.0 \times 10^3$ – $8.0 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup> storage modulus  $G'$  at 100° C,  $1.0 \times 10^3$ – $2.0 \times 10^3$  dyne/cm<sup>2</sup> storage modulus  $G'$  at 150° C, a loss modulus  $G''$  to storage modulus  $G'$  ratio of  $\leq 10.0$  at 100° C,  $2 \times 10^2$ – $1.5 \times 10^3$  dyne/cm<sup>2</sup> storage modulus  $G'$  at 180° C and a loss modulus  $G''$  to storage modulus  $G'$  ratio of  $\leq 6.0$  at 180° C.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-169336  
(P2002-169336A)

(43)公開日 平成14年6月14日(2002.6.14)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 6 5 2 H 0 0 5
9/08	3 6 5		3 3 1
			3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願2000-367875(P2000-367875)

(22)出願日 平成12年12月4日(2000.12.4)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 江本 茂

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 富田 正実

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 山下 裕士

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 乾式トナー及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 優れた光沢性、透明性、色再現性、着色力等を備え、高い画像濃度が得られる乾式トナーおよびその製造方法の提供。

【解決手段】 ウレア結合を有する変性されたポリエステル(i)をトナーバインダーとして含有し、貯蔵弾性率 $G'$ が $100^{\circ}\text{C}$ で $8.0 \times 10^3 \sim 8.0 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$ の範囲にあり、 $150^{\circ}\text{C}$ で貯蔵弾性率 $G'$ が $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$ の範囲にあり、且つ損失弾性率 $G''$ と貯蔵弾性率 $G'$ の比が10.0以下であり、 $180^{\circ}\text{C}$ で貯蔵弾性率 $G'$ が $2 \times 10^2 \sim 1.5 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$ の範囲にあり、且つ損失弾性率 $G''$ と貯蔵弾性率 $G'$ の比が6.0以下である粘弾性特性を示す乾式トナーおよびその製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ウレア結合を有する変性されたポリエステル (i) を少なくともトナーバインダーとして含有する乾式トナーにおいて、前記乾式トナーの貯蔵弾性率  $G'$  が  $100^{\circ}\text{C}$  で  $8.0 \times 10^3 \sim 8.0 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$  の範囲にあり、 $150^{\circ}\text{C}$  で貯蔵弾性率  $G'$  が  $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$  の範囲にあり、且つ損失弾性率  $G''$  と貯蔵弾性率  $G'$  の比 ( $\tan \delta = G''/G'$ ) が  $10.0$  以下であり、 $180^{\circ}\text{C}$  で貯蔵弾性率  $G'$  が  $2 \times 10^2 \sim 1.5 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$  の範囲にあり、且つ損失弾性率  $G''$  と貯蔵弾性率  $G'$  の比 ( $\tan \delta = G''/G'$ ) が  $6.0$  以下である粘弾性特性を示すことを特徴とする乾式トナー。

【請求項2】 前記トナーバインダーが、前記変性ポリエステル (i) と共に、変性されていないポリエステル (ii) を含有し、前記 (i) と (ii) の重量比が (i) / (ii) として  $5/95 \sim 80/20$  であることを特徴とする請求項1記載の乾式トナー。

【請求項3】 前記乾式トナーが、融点  $60^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$  の範囲のワックスを含むことを特徴とする請求項1又は2記載の乾式トナー。

【請求項4】 前記トナーバインダーのピーク分子量が  $1000 \sim 30000$  であり、且つ酸価が  $1 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ 、ガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$  であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の乾式トナー。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれか1項に記載の乾式トナーを製造する方法であって、ウレア結合を有するポリエステル (i) を少なくともトナーバインダーとして含有する乾式トナー用組成物を、有機溶剤に溶解又は分散させ、これを水系媒体中で分散する工程を含む乾式トナーの製造方法。

【請求項6】 請求項1ないし4のいずれか1項に記載の乾式トナーを製造する方法であって、ウレア結合を有するポリエステル (i) のプレポリマーを含むトナー用組成物を、有機溶剤に溶解又は分散させ、これを水系媒体中で分散する工程を含み、前記工程中に、ウレア結合を有するポリエステル (i) を生成させることを特徴とする乾式トナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、乾式トナー及びその製造方法に関するものであり、とくに電子写真、静電記録、静電印刷等に於ける静電荷像を現像する為の現像剤に使用される乾式トナー及びその製造方法に関する。更に詳しくは直接または間接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンター及び、普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナーおよびその製造方法に関する。更に直接または間接電子写真多色現像方式を用いたフルカラー複写機、フルカラーレーザープリンター及

び、フルカラー普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナーおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電子写真、静電記録、静電印刷等に於いて使用される現像剤は、その現像工程において、例えば、静電荷像が形成されている感光体等の像担持体に一旦付着され、次に転写工程において感光体から転写紙等の転写媒体に転写された後、定着工程において紙面に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像する為の現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤及び、キャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステルなどのトナーバインダーを着色剤などと共に熔融混練し、微粉碎したものが用いられている。

【0003】 電子写真法等、静電荷像を経て画像情報を可視化するために用いられるトナーは長期に渡って高い画質を確保するためには機械的な衝撃力に絶え得るものであることが必要である。ところで、加熱ローラー定着方式は熱効率が良好であること、及び比較的優れた定着方式が得られること、及び装置の小型化が容易であることから、広く利用されているが、加熱ローラー表面とトナー表面が接触する際、熔融したトナーが加熱ローラー表面に付着し、後から送られてくる紙等の転写体に移る、いわゆるオフセット現象が生じやすい。そこでこのオフセット現象を防ぐために、熔融したトナーに対して離型性のよいシリコンゴムやフッ素系樹脂等の材料で加熱ローラー表面を皮膜したり、さらにその表面にシリコンオイルのような液体の離型剤を塗布することが行われているが、これらの方法はオフセット現象防止には有効であるものの、低温定着性、剥離性及び保存安定性等には問題があり、また、紙等の転写体表面に比較的多くの離型剤が付着するという欠点を有している。

【0004】 一方市場では省エネルギー化、複写機等の装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く（耐ホットオフセット性）、かつ定着温度が低い（低温定着性）トナーが求められている。また、トナーが保管中および装置内の雰囲気温度下でブロッキングしない耐熱保存性が必要である。とりわけフルカラー複写機、フルカラープリンターにおいては、その画像の光沢性および混色性が必要なことから、トナーはより低熔融粘度であることが必要であり、シャープメルト性のポリエステル系のトナーバインダーが用いられている。このようなトナーではホットオフセットの発生がおこりやすいことから、従来からフルカラー用の機器では、熱ローラーにシリコンオイルなどを塗布することが行われている。しかしながら、熱ローラーにシリコンオイルを塗布する方法は、オイルタンク、オイル塗布装置が必要であり装置が複雑、大型となる。また、熱ローラーの劣化を

も引き起こし、一定期間毎のメンテナンスを必要とする。さらに、コピー用紙、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）用フィルム等にオイルが付着することが不可避であり、とりわけOHPにおいては付着オイルによる色調の悪化の問題がある。

【0005】そこで、フッ素系樹脂等の材料で加熱ローラー表面を皮膜したり、さらにその表面にシリコンオイルのような液体の離型剤を塗布することが行われているが、これらの方法はオフセット防止には有効であるものの、低温定着性、剥離性及び保存安定性等には問題があり、また、紙等の転写体表面に比較的多くの離型剤が付着するという問題がありこれが筆記具による記入ができず、また粘着テープによる接着が困難であるばかりでなく、オーバーヘッドプロジェクター（OHP）シート上に定着した画像は、色再現性が低下し、良好な透明性が得られないという問題がある。これに対処するためには離型性オイルの塗布量を低減させることが考えられるが、この場合には使用開始初期にはローラー表面の平滑性や清掃性が保持されていることから、ある程度の離型性は維持されるものの、カラー画像のように画像面積が大きく、紙等の転写体上のトナー被覆率が白黒複写画像に比べて大きい場合、カラー複写を繰り返行うと、次第にローラーの離型性が低下し、オフセット現象が発しやすくなる傾向がある。そこで、従来、フルカラー画像に要求される画像転写体の光沢を維持しつつ、加熱ローラーを供給する離型剤の量を低減させるために、トナーの粘弾性を上げトナー溶解時の表面凝集力を高めることで等でトナー自体に剥離性を持たせることが試みられている。しかしながら樹脂の重合度をあげたり、架橋して粘弾性を上昇させるとそれに伴い粉砕性が悪化する問題があり生産上の課題を抱えることになる。また、品質においても先に記述したカラートナーでの透明性や光沢性の課題は依然として大きく達成はむずかしい状況にある。特にフルカラー複写画像に対する品質要求は、近年ますます高くなり、課題のハードル超えはむずかしい状況にある。

【0006】上記問題点のうち、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性を両立させるものとして、①多官能のモノマーを用いて部分架橋せしめたポリエステルをトナーバインダーとして用いたもの（特開昭57-109825号公報）、②ウレタン変性したポリエステルをトナーバインダーとして用いたもの（特公平7-101318号公報）などが提案されている。また、フルカラー用に熱ロールへのオイル塗布量を低減するものとして、③ポリエステル微粒子とワックス微粒子を造粒したもの（特開平7-56390号公報）が提案されている。さらに、小粒径化した場合の粉体流動性、転写性を改善するものとしては、④着色剤、極性樹脂および離型剤を含むビニル単量体組成物を水中に分散させた後、懸濁重合した重合トナー（特開平9-43909号公

報）、⑤ポリエステル系樹脂からなるトナーを水中にて溶剤を用いて球形化したトナー（特開平9-34167号公報）が提案されている。さらに⑥特開平11-133666号公報には、ウレア結合で変性されたポリエステル樹脂を用いた略球形の乾式トナーが開示されている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、①～③に開示されているトナーは、いずれも粉体流動性、転写性が不十分であり、小粒径化して高画質化できるものではない。さらに、①および②に開示されているトナーは、耐熱保存性と低温定着性の両立がまだ不十分であるとともに、フルカラー用には光沢性が発現しないため使用できるものではない。また、③に開示されているトナーは低温定着性が不十分であるとともに、オイルレス定着におけるホットオフセット性が満足できるものではない。④および⑤に開示されているトナーは粉体流動性、転写性の改善効果は見られるものの、④に開示されているトナーは、低温定着性が不十分であり、定着に必要なエネルギーが多くなる問題点がある。特にフルカラー用のトナーではこの問題が顕著である。⑤に開示されているトナーは、低温定着性ではより優れるものの、耐ホットオフセット性が不十分であり、フルカラー用において熱ロールへのオイル塗布を不用にできるものではない。⑥に開示されているトナーはウレア結合によって伸長されたポリエステルを用いることによってトナーの粘弾性を適宜調節でき、フルカラートナーとしての適正な光沢性と離型性を両立することができる点で優れていた。特に定着ローラーが使用中に電荷を帯び、転写媒体上の未定着画像上のトナーが静電的に散ったり、定着ローラーに付着してしまう、いわゆる静電オフセットは、ウレア結合成分の正帯電性とポリエステル樹脂自身の弱負帯電性の中和により緩和することができた。しかし画像品質を高めることが可能な高い光沢性、透明性、色再現性に優れたカラートナーや、着色力が高く高い画像濃度得られる乾式トナー、及び上記課題を満足する製造方法についてはまだ十分なものが無い。本発明は、この課題を解決した乾式トナー及びその製造方法を提供することを目的としている。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、具体的には小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れるとともに、小粒径化による高画質の乾式トナー、さらに顔料分散性を上げフルカラー複写機などに用いた場合に画像の濃度が高く光沢性に優れ、OHP紙を用いた時の透明性の優れたフルカラートナーさらには耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性に優れた乾式トナーを開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0009】本発明は、ウレア結合を有する変性された

ポリエステル (i) を少なくともトナーバインダーとして含有する乾式トナーにおいて、前記乾式トナーの貯蔵弾性率  $G'$  が  $100^{\circ}\text{C}$  で  $8.0 \times 10^3 \sim 8.0 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$  の範囲にあり、 $150^{\circ}\text{C}$  で貯蔵弾性率  $G'$  が  $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$  の範囲にあり、且つ損失弾性率  $G''$  と貯蔵弾性率  $G'$  の比 ( $\tan \delta = G''/G'$ ) が  $10.0$  以下であり、 $180^{\circ}\text{C}$  で貯蔵弾性率  $G'$  が  $2 \times 10^2 \sim 1.5 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$  の範囲にあり、且つ損失弾性率  $G''$  と貯蔵弾性率  $G'$  の比 ( $\tan \delta = G''/G'$ ) が  $6.0$  以下である粘弾性特性を示すことを特徴とする乾式トナーを提供するものである。また本発明は、前記トナーバインダーが、前記変性ポリエステル (i) と共に、変性されていないポリエステル (ii) を含有し、前記 (i) と (ii) の重量比が (i)/(ii) として  $5/95 \sim 80/20$  であることを特徴とする前記の乾式トナーを提供するものである。また本発明は、前記乾式トナーが、融点  $60^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$  の範囲のワックスを含むことを特徴とする前記の乾式トナーを提供するものである。また本発明は、前記トナーバインダーのピーク分子量が  $1000 \sim 30000$  であり、且つ酸価が  $1 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ 、ガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$  であることを特徴とする前記の乾式トナーを提供するものである。また本発明は、前記の乾式トナーを製造する方法であって、ウレア結合を有するポリエステル (i) を少なくともトナーバインダーとして含有する乾式トナー用組成物を、有機溶剤に溶解又は分散させ、これを水系媒体中で分散する工程を含む乾式トナーの製造方法を提供するものである。また本発明は、前記の乾式トナーを製造する方法であって、ウレア結合を有するポリエステル (i) のプレポリマーを含むトナー用組成物を、有機溶剤に溶解又は分散させ、これを水系媒体中で分散する工程を含み、前記工程中に、ウレア結合を有するポリエステル (i) を生成させることを特徴とする乾式トナーの製造方法を提供するものである。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳述する。本発明者らは乾式トナーの流動性、転写性、定着性、ホットオフセット性、高画質、耐熱保存性、高い画像濃度や、特にカラートナーについての光沢性、OHPでの透明性、について鋭意検討したところ、ウレア結合を有する変性されたポリエステルの少なくともトナーバインダーとして含有する乾式トナーにおいて上記ウレア結合を有する変性ポリエステルが着色剤を形成する顔料粒子の優れた分散剤として効果を発揮しカラートナーとして必要なトナーの透明性や光沢性をあげるための顔料粒子の分散や離型剤の微分散を達成しながらトナーの定着、ホット

オフセットをも満足することを発見した。

【0011】すなわち、前記トナーの貯蔵弾性率  $G'$  が  $100^{\circ}\text{C}$  で  $8.0 \times 10^3 \sim 8.0 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$

の範囲にあり、 $150^{\circ}\text{C}$  で貯蔵弾性率  $G'$  が  $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$  の範囲にあり、且つ損失弾性率  $G''$  と貯蔵弾性率  $G'$  の比 ( $\tan \delta = G''/G'$ ) が  $10.0$  以下であり、 $180^{\circ}\text{C}$  で貯蔵弾性率  $G'$  が  $2 \times 10^2 \sim 1.5 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$  の範囲にあり、且つ損失弾性率  $G''$  と貯蔵弾性率  $G'$  の比 ( $\tan \delta = G''/G'$ ) が  $6.0$  以下である粘弾性特性を示す乾式トナーはローラー定着やベルト定着において目的を達成する。この理由を本発明者らは以下に説明する。つまりローラー定着やベルト定着における紙への定着はトナーの定着実効温度が  $90^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$  付近で開始していると推定される。従いトナーの定着時の熔融温度を推察するため本トナーで検討した結果、トナー熔融状態を粘弾性であらわすと定着の現象が推察しやすい。この紙への定着は、前記トナーの貯蔵弾性率  $G'$  が  $100^{\circ}\text{C}$  で  $8.0 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$  以下でなければ弾性率が高く定着がおきにくい。一方  $8.0 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$  より低い場合はより低い方が定着に有利であるがホットオフセットやカラー特性である光沢性が例えばローラーが接触する温度で不利となりその絡みから  $8.0 \times 10^3 \sim 8.0 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$  となる。一方前述したホットオフセットや光沢性を満足させるには  $150^{\circ}\text{C}$  で貯蔵弾性率  $G'$  が  $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$  の範囲 (好ましくは貯蔵弾性率  $G'$  が  $5.0 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$  の範囲にあり、且つ損失弾性率  $G''$  と貯蔵弾性率の比 ( $\tan \delta = G''/G'$ ) が  $10.0$  以下 (好ましくは  $6.0$  以下) であり、 $180^{\circ}\text{C}$  で貯蔵弾性率  $G'$  が  $2 \times 10^2 \sim 1.5 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$  の範囲 (好ましくは貯蔵弾性率  $G'$  が  $5.0 \times 10^2 \sim 1.2 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$  の範囲) にあり、 $\tan \delta = G''/G'$  が  $6.0$  以下 (好ましくは  $4.0$  以下) である粘弾性特性を示すトナーがローラー定着やベルト定着において目的を達成することができる。

【0012】 $150^{\circ}\text{C}$  や  $180^{\circ}\text{C}$  において上記の範囲をしめす粘弾性特性がホットオフセットや光沢性に対し効果がある理由として考えられるのは、本発明に係わるトナー中の結着樹脂はポリエステルレジンをウレタンとウレア結合により高分子量化することで得られているので、トナーバインダーとしてポリエステルレジンの低温定着性やカラートナーの透明性が確保できる上、ウレア結合の塩基性の分子が溶剤中で顔料分散に強い分散力を示し高度な顔料分散を可能にした。これはウレア結合を有する塩基性ポリエステルの塩基性分子が顔料系着色剤との双方の作用により溶剤中での高分散性を可能としていると考えられる。この顔料分散性や離型剤の分散性が  $100^{\circ}\text{C}$  において比較的低い温度で溶融が開始しても  $150^{\circ}\text{C}$  から  $180^{\circ}\text{C}$  において  $G'$  が低下せずローラー定着やベルト定着において離型性が保たれると推定される  $150^{\circ}\text{C}$  と  $180^{\circ}\text{C}$  においてこの貯蔵弾性率  $G'$  が

高い場合はこの反応の場合ホットオフセットは優れるが低温定着性で $G'$ が高くなってしまいうため定着性が確保できない。またこの $G'$ より低い場合はホットオフセットが確保できない。また、150℃と180℃において $\tan \delta = G'' / G'$ の範囲はカラートナーの光沢性を確保するのに光沢性が発現されるこの温度150℃及び180℃付近で貯蔵弾性率と損失弾性率のバランスが必要とされる。このそれぞれ $\tan \delta = G'' / G'$ が10.0以下であり及び $\tan \delta = G'' / G'$ が6.0以下である粘弾性特性が必要であるが、これを超える場合はトナーの粘性が高くなりトナー分散の中での弾性が不足しホットオフセットが悪化する。また離型性を十分發揮させるため又は定着時に使用する定着オイルを除くためワックスを分散し使用するがカラートナーの場合はOHPでの透明性確保や光沢性をあげるため従来カラートナーには離型性向上目的のワックスは混練には加えることはむずかしい状況であった。しかしポリエステル樹脂とのウレア結合による高分子量の樹脂においては顔料と共にワックスの微分散化が可能なのでカラートナーの透過性や光沢性を確保しながらホットオフセットや光沢性を満足させることができる。この時ワックスの融点は60℃～160℃の範囲好ましくは75℃～110℃にあることがホットオフセットや光沢性をあげるのに必要となる。ワックスの融点が60℃より低い場合は保存時トナー同士のブロッキングが起り、160℃を超えるとホットオフセットの効果が低くなる。

【0013】次に、本発明における粘弾性測定方法を以下に記す。HAAKE製 RheoStress RS50を用いてパラレルプレートにサンプル1gを固定し周波数1Hz、温度80～210℃、歪み0.1、昇温速度3℃/Minで測定する。また、顔料系着色材の分散粒径測定方法を次に示す。トナーをエポキシ樹脂に包埋しミクロトームMT6000-XL（盟和商事）にてトナー約100μmに超薄切片化した測定サンプルを用意する。これを電子顕微鏡日立製H-9000NARを用いて加速電圧100kVにしてTEM写真を得る。その画像情報をIMAGE ANALYZERの画像処理解析装置LUXEIIIにて画像データに変換する。対象顔料系着色材粒子は粒径にして0.1μm以上の粒径を有する粒子について無作為にサンプリングが100回を超えるまで測定を繰り返して平均粒径と分布を求めた。

【0014】次に、本発明で使用されるウレア結合を有する変性されたポリエステル(i)（以下、ウレア変性ポリエステル(i)という）について説明する。ウレア結合で変性されたポリエステル(i)としては、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)とアミン類(B)との反応物などが挙げられる。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)としては、ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポ

リイソシアネート(3)と反応させた物などが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0015】ポリオール(1)としては、ジオール(1-1)および3価以上のポリオール(1-2)が挙げられ、(1-1)単独、または(1-1)と少量の(1-2)の混合物が好ましい。ジオール(1-1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2～12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール(1-2)としては、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)；3価以上のフェノール類(トリスフェノールP、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0016】ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)および3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、および(2-1)と少量の(2-2)の混合物が好ましい。ジカルボン酸(2-1)としては、アルケンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸(2-2)として

は、炭素数 9～20 の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸（2）としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてポリオール（1）と反応させてもよい。

【0017】ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常 2/1～1/1、好ましくは 1.5/1～1/1、さらに好ましくは 1.3/1～1.02/1 である。

【0018】ポリイソシアネート（3）としては、脂肪族ポリイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど）；脂環式ポリイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど）；芳香族ジイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど）；芳香脂肪族ジイソシアネート

（ $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど）；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら 2 種以上の併用が挙げられる。ポリイソシアネート（3）の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステル（1）の水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常 5/1～1/1、好ましくは 4/1～1.2/1、さらに好ましくは 2.5/1～1.5/1 である。

[NCO]/[OH]が 5 を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が 1 未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー

（A）中のポリイソシアネート（3）構成成分の含有量は、通常 0.5～40 重量%、好ましくは 1～30 重量%、さらに好ましくは 2～20 重量%である。0.5 重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40 重量%を超えると低温定着性が悪化する。イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中の 1 分子当たり含有するイソシアネート基は、通常 1 個以上、好ましくは、平均 1.5～3 個、さらに好ましくは、平均 1.8～2.5 個である。1 分子当たり 1 個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0019】アミン類（B）としては、ジアミン（B1）、3 価以上のポリアミン（B2）、アミノアルコール（B3）、アミノメルカプタン（B4）、アミノ酸（B5）、および B1～B5 のアミノ基をブロックしたもの（B6）などが挙げられる。ジアミン（B1）としては、芳香族ジアミン（フェニレンジアミン、ジェチル

トルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど）；脂環式ジアミン（4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど）；および脂肪族ジアミン（エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）などが挙げられる。3 価以上のポリアミン（B2）としては、ジェチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール（B3）としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン（B4）としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸（B5）としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1～B5 のアミノ基をブロックしたもの（B6）としては、前記 B1～B5 のアミン類とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類（B）のうち好ましいものは、B1 および B1 と少量の B2 の混合物である。

【0020】さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン（ジェチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど）、およびそれらをブロックしたもの（ケチミン化合物）などが挙げられる。

【0021】アミン類（B）の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中のイソシアネート基[NCO]と、アミン類（B）中のアミノ基[NHx]の当量比[NCO]/[NHx]として、通常 1/2～2/1、好ましくは 1.5/1～1/1.5、さらに好ましくは 1.2/1～1/1.2 である。[NCO]/[NHx]が 2 を超えたり 1/2 未満では、ウレア変性ポリエステル（i）の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル（i）中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常 100/0～10/90 であり、好ましくは 80/20～20/80、さらに好ましくは、60/40～30/70 である。ウレア結合のモル比が 10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0022】本発明のウレア変性ポリエステル（i）は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。ウレア変性ポリエステル（i）の重量平均分子量は、通常 1 万以上、好ましくは 2 万～1000 万、さらに好ましくは 3 万～100 万である。1 万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレア変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル（ii）を用いる場合は特に限定されるものではなく、

前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。(i) 単独の場合は、数平均分子量は、通常 2000 以下、好ましくは 1000~10000、さらに好ましくは 2000~8000 である。20000 を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

【0023】本発明においては、前記ウレア結合で変性されたポリエステル(i) 単独使用だけでなく、この

(i) と共に、変性されていないポリエステル(ii) をトナーバインダー成分として含有させることもできる。

(ii) を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。(ii) としては、前記(i) のポリエステル成分と同様なポリオール(1) とポリカルボン酸(2) との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも(i) と同様である。また、(ii) は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されているものでもよい。

(i) と(ii) は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(i) のポリエステル成分と(ii) は類似の組成が好ましい。(ii) を含有させる場合の(i) と(ii) の重量比は、通常 5/95~80/20、好ましくは 5/95~30/70、さらに好ましくは 5/95~25/75、特に好ましくは 7/93~20/80 である。

(i) の重量比が 5% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。(ii) のピーク分子量は、通常 1000~30000、好ましくは 1500~10000、さらに好ましくは 2000~8000 である。1000 未満では耐熱保存性が悪化し、10000 を超えると低温定着性が悪化する。(ii) の水酸基価は 5 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 10~120、特に好ましくは 20~80 である。5 未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。(ii) の酸価は通常 1~30、好ましくは 5~20 である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。

【0024】本発明において、トナーバインダーのピーク分子量が 1000~30000、酸価が 1~30 mg KOH/g、且つガラス転移点(T<sub>g</sub>) が 50~70℃ であるのが好ましい。さらに好ましいガラス転移点(T<sub>g</sub>) は 55~65℃ である。ガラス転移点(T<sub>g</sub>) が 50℃ 未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、70℃ を超えると低温定着性が低下傾向となる。ウレア変性ポリエステル(i) の共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

【0025】本発明の乾式トナーは、着色剤として公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエロー S、

ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエロー L、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NC G)、パルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエロー BGL、イソインドリノイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーカーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド 4R、バラレッド、ファイセーレッド、バラクロルオルトニトロアニリンレッド、リゾールファストスカーレット G、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミン BS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH)、ファストスカーレット VD、パルカンファストルビン B、ブリリアントスカーレット G、リゾールルビン GX、パーマネントレッド F5R、ブリリアントカーミン 6B、ボグメントスカーレット 3B、ボルドー 5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドー F2K、ヘリオボルドー BL、ボルドー 10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジアム、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、ローダミンレーキ Y、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド B、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラズロンレッド、ポリアゾレッド、クロームパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーン B、ナフトールグリーン B、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常 1~15 重量%、好ましくは 3~10 重量% である。

【0026】本発明で用いる着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、未変性ポリエステルの他にポリスチレン、ポリ p-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエ



ン共重合体、スチレンービニルナフタリン共重合体、スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレンー $\alpha$ -クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソブレン共重合体、スチレンーアクリロニトリルーインデン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。本マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得る事ができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いる事ができる。またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いる事ができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

【0027】また本発明の乾式トナーは、トナーバインダー、着色剤とともに離型剤としてワックスを含有させることもできる。ワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリスチアール、ジステアールマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリスチアールアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアールケトンなど）な

どが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。ワックスの溶融粘度は融点より20℃高い温度での測定値として、5～1000cpsが好ましく、さらに好ましくは10～100cpsである。1000cpsを超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。トナー中のワックスの含有量は通常0～40重量%であり、好ましくは3～30重量%である。また、ワックスの融点は60～160℃が好ましい。

【0028】また、本発明の乾式トナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエン化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。本発明において荷電制御剤の使用量は、トナーバインダーに使用される樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2～5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤、離型剤はマスターバッチ、樹脂とともに溶融混練する事もできるし、もちろん有機溶剤に溶解、分散する際に加えても良い。

【0029】本発明で得られた着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒

10

20

30

40

50

子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの $0.01 \sim 5$ 重量%であることが好ましく、特に $0.01 \sim 2.0$ 重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。この他、高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコンオイル、変性シリコンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

【0030】その他、感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることかできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が $0.01$ から $1\mu\text{m}$ のものが好ましい。

【0031】トナーバインダーは以下の方法などで製造することができる。ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、 $150 \sim 280^\circ\text{C}$ に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで $40 \sim 140^\circ\text{C}$ にて、これにポリイソシアネート

(3)を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)を得る。さらに(A)にアミン類(B)を $0 \sim 140^\circ\text{C}$ にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステルを得る。(3)を反応させる際および(A)と(B)を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤(トルエン、キシレンなど)；ケトン類(アセトン、メチル

エチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)；エステル類(酢酸エチルなど)；アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)およびエーテル類(テトラヒドロフランなど)などのイソシアネート

(3)に対して不活性なものが挙げられる。ウレア結合で変性されていないポリエステル(ii)を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で(ii)を製造し、これを前記(i)の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

【0032】本発明の乾式トナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されることはない。

(溶融混練粉砕法) ウレア変性ポリエステル(i)を含むトナーバインダー、帯電制御剤および顔料などのトナー成分を機械的に混合する。この混合工程は、回転させる羽根による通常の混合機などを用いて通常の条件で行えばよく、特に制限はない。以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで溶融混練する。溶融混練機としては、一軸、二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。この溶融混練は、バインダー樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが重要である。具体的には、溶融混練温度は、結着剤樹脂の軟化点を参考に行うべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。以上の溶融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉砕する。この粉砕工程においては、まず粗粉砕し、次いで微粉砕することが好ましい。この際ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉砕したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉砕する方式が好ましく用いられる。この粉砕工程が終了した後に、粉砕物を遠心力などで気流中で分級し、もって所定の粒径例えば平均粒径が $5 \sim 20\mu\text{m}$ の現像剤を製造する。また、現像剤を調製する際には、現像剤の流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造された現像剤にさらに先に挙げた疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。外添剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中または漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディグミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。得られたトナーを球形化するにはトナーバインダー、着色剤からなるトナー材料を溶融混練後、微粉砕したものをハイブリタイザー、メカノフュージョンなどを用いて機械的に球形化する方法や、いわゆるスプレードライ法と呼ばれるトナー材料をトナーバインダーが可溶な溶剤に溶解分散後、スプレードラ

イ装置を用いて脱溶剤して球形トナーを得る方法。また、水系媒体中で加熱することにより球形化する方法などが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0033】(水系媒体中でのトナー製造法)本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール(メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど)、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類(メチルセルソルブなど)、低級ケトン類(アセトン、メチルエチルケトンなど)などが挙げられる。トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するプレポリマー(A)からなる分散体を、(B)と反応させて形成しても良いし、あらかじめ製造したウレア変性ポリエステル(i)を用いても良い。水系媒体中でウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー(A)と他のトナー組成物である(以下トナー原料と呼ぶ)着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0034】分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2~20 $\mu$ mにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000~30000rpm、好ましくは5000~20000rpmである。分散時間は特に限定はないが、パッチ方式の場合は、通常0.1~5分である。分散時の温度としては、通常、0~150℃(加圧下)、好ましくは40~98℃である。高温なほうが、ウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0035】ウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)を含むトナー組成物100部に対する水系媒体の使用量は、通常50~2000重量部、好ましくは100~1000重量部である。50重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000重量部を超えると経済的でな

い。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

【0036】トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0037】またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2~10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[オメガフルオロアルキル(C6~C11)オキシ]-1-アルキル(C3~C4)スルホン酸ナトリウム、3-[オメガフルオロアルカノイル(C6~C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11~C20)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7~C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4~C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6~C10)-N-エチルスルホンニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6~C16)エチルリン酸エステルなどが挙げられる。商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113(旭硝子社製)、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129(住友3M社製)、ユニダインDS-101、DS-102、(ダイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(大日本インキ社製)、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F150(ネオ

ス社製)などが挙げられる。

【0038】また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6-C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121(旭硝子社製)、フロラードFC-135(住友3M社製)、ユニダインDS-202(ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ社製)、エクトップEF-132(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。

【0039】また水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いる事が出来る。また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する

(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシ基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレン/ニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノ

ニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

【0040】得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。分散剤を使用した場合には、前記分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長および/または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

【0041】さらに、トナー組成物の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステル(i)や(A)が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。前記溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。前記溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチレン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマー

(A)100重量部に対する溶剤の使用量は、通常0~300重量部、好ましくは0~100重量部、さらに好ましくは25~70重量部である。溶剤を使用した場合は、伸長および/または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

【0042】伸長および/または架橋反応時間は、プレポリマー(A)の有するイソシアネート基構造とアミン類(B)の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分~40時間、好ましくは2~24時間である。反応温度は、通常、0~150℃、好ましくは4

0～98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0043】得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、

空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレッドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

【0044】乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行うのが好ましい。

【0045】得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などがあげられる。

【0046】（二成分用キャリア）本発明のトナーを2成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20～200μm程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿

素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1μm以下のものが好ましい。平均粒子径が1μmよりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。また、本発明のトナーはキャリアを使用しない1成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

#### 【0047】

【実施例】以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

#### 実施例1

（トナーバインダーの合成）冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ポリオキシエチレン（2.2）-2、2-ビス（4-ヒドロキシフェノール）プロパン810部、テレフタル酸300部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応した後、160℃まで冷却して、これに32部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソフロロンジイソシアネート188部と2時間反応を行いイソシアネート含有プレポリマー（1）を得た。次いでプレポリマー（1）267部とイソフロロンジアミン14部を50℃で2時間反応させ、重量平均分子量58000のウレア変性ポリエステル（1）を得た。上記と同様にビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、250℃で5時間重縮合し、次いで10～15mmHgの減圧で5時間反応して、ピーク分子量5000の変性されていないポリエステル（a）を得た。ウレア変性ポリエステル（1）200部と変性されてい

ないポリエステル (a) 800部を酢酸エチル溶剤 2000部に溶解、混合し、トナーバインダー (1) の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー (1) の物性を測定した。MW分布のピーク 5500、 $T_g$  は 71℃、酸価は 5.5 であった。

(トナーの作成) ビーカー内に前記のトナーバインダー (1) の酢酸エチル溶液 240部、銅フタロシアニンブルー顔料 4部を入れ、60℃にて TK 式ホモミキサーで 12000rpm で攪拌し、均一に溶解、分散させた。ビーカー内にイオン交換水 706部、ハイドロキシアパタイト 10%懸濁液 (日本化学工業 (株) 製スーパタイト 10) 294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2部を入れ均一に溶解した。ついで 60℃に昇温し、TK 式ホモミキサーで 12000rpm に攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し 10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、体積平均粒径が 6 $\mu$ m のトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子 100部に疎水性シリカ 0.5部と、疎水化酸化チタン 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー (1) を得た。粘弾性の結果は表 4 に示す。

#### 【0048】実施例 2

(トナーバインダーの合成) 実施例 1 と同様にして、ビスフェノール A プロピレンオキシド 2 モル付加物 840部、テレフタル酸 300部および無水トリメリット酸 15部を重縮合した後、イソホロンジイソシアネート 154部を反応させプレポリマー (2) を得た。次いでプレポリマー (2) 213部とイソホロンジアミン 12.5部およびジブチルアミン 0.5部を実施例 1 と同様に

トナーNo.	粉体流動性	GLOSS	HOT	ID	ヘイズ度
実施例 1	0.38	130℃	180℃	2.25	11.0%
実施例 2	0.37	150℃	230℃以上	2.20	25.0%
比較例 1	0.35	150℃	160℃	2.05	35.0%

#### 【0051】【評価方法】

粉体流動性：ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いてかさ密度を測定した。流動性の良好なトナーほど、かさ密度は大きい。

光沢発現温度 (GLOSS)：市販カラー複写機 (PRETER 550；リコー製) の定着装置を用いて定着評価した。定着画像の 60° 光沢が 10% 以上となる定着ロール温度をもって光沢発現温度とした。

ホットオフセット発生温度 (HOT)：上記 GLOSS と同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

ID (画像濃度)：938 スペクトロ電子度メーターによる。

ヘイズ度：直読ヘイズコンピューター (HGM-2DP 型) による。

反応し、重量平均分子量 54000 のウレア変性ポリエステル (2) を得た。ウレア変性ポリエステル (2) 200部と変性されていないポリエステル (a) 800部を酢酸エチル/MEK (1/1) 混合溶剤 2000部に溶解、混合し、トナーバインダー (2) の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー (2) の物性を測定した。 $T_g$  は 72℃、酸価は 8.5、分子量分布のピークトップは 8500 であった。

(トナーの作成) 離型剤のワックスとしてカルナバワックス (融点 83℃) を加え、溶解温度および分散温度を 50℃に変える以外は実施例 1 と同様にし、本発明のトナー (2) を得た。粘弾性の結果は表 4 に示す。

#### 【0049】比較例 1

(トナーバインダーの合成) ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 354部およびイソフタル酸 166部をジブチルチンオキシド 2部を触媒として重縮合し、重量平均分子量 8,000 の比較トナーバインダー (1) を得た。比較トナーバインダー (1)  $T_g$  は 57℃、酸価 9.5、分子量分布のピークトップは 5500 であった。

(トナーの作成) ビーカー内に前記の比較トナーバインダー (1) 100部、酢酸エチル溶液 200部、銅フタロシアニンブルー顔料 4部を入れ、50℃にて TK 式ホモミキサーで 12000rpm で攪拌し、均一に溶解、分散させた。次いで実施例 1 と同様にトナー化し、体積平均粒径 6 $\mu$ m の比較トナー (1) を得た。実施例 1、2 と比較例 1 のトナー評価結果を表 1 に示す。

#### 【0050】

#### 【表 1】

#### 【0052】実施例 3

(トナーバインダーの作成) ウレア変性ポリエステル (1) を 30部と変性されていないポリエステル (a) 970部を酢酸エチル/MEK (1/1) 混合溶剤 2000部に溶解、混合し、トナーバインダー (3) の酢酸エチル/MEK 溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー (3) を単離した。 $T_g$  75℃、酸価 6.3、分子量分布のピークは 5500 であった。

(トナーの作成) トナーバインダー (1) をトナーバインダー (3) に変える以外は実施例 1 と同様にし、体積平均粒径が 6 $\mu$ m のトナー (3) を得た。トナー評価結果は表 2、粘弾性データは表 4 に記す。

#### 【0053】実施例 4

(トナーバインダーの作成) ウレア変性ポリエステル (1) を 500部と変性されていないポリエステル (a) 500部を酢酸エチル/MEK (1/1) 混合溶

剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(4)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(4)を単離した。T<sub>g</sub>は74℃、酸価8.4、分子量分布のピークトップは6200であった(トナーの作成)トナーバインダー(1)をトナーバインダー(4)に変える以外は実施例1と同様にし、体積平均粒径が6μmのトナー(4)を得た。評価結果を表2に示す。

#### 【0054】実施例5

(トナーバインダーの作成)ウレア変性ポリエステル

(1)を750部と変性されていないポリエステル

(a)250部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(5)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(5)を単離した。T<sub>g</sub>は62℃、酸価は4.3、分子量分布のピーク5900であった

(トナーの作成)トナーバインダー(1)をトナーバインダー(5)に変える以外は実施例1と同様にし、体積平均粒径が6μmのトナー(5)を得た。評価結果を表2に示す。

#### 【0055】実施例6

(トナーバインダーの合成)ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物363部、イソフタル酸166部を実施例1と同様に重縮合し、ピーク分子量4300の変性されていないポリエステル(b)を得た。ウレア変性ポリエステル(2)300部と変性されていないポリエステル(b)700部を酢酸エチル/MEK(1/1)3000部に溶解、混合し、トナーバインダーの酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダーを単離した。T<sub>g</sub>は57℃、酸価は6.3、分子量分布のピークは3500であった

(トナーの作成)トナーバインダーの酢酸エチル/MEK溶液300部、カーボンブラック8部、カルナバワッ

トナーNo.	粉体流動性	定着下限温度	HOT	ID	ヘイズ度
実施例3	0.37	110℃	190℃	2.25	12%
実施例4	0.35	130℃	185℃	2.31	8%
実施例5	0.35	120℃	195℃	2.31	11%
実施例6	0.42	130℃	230℃以上	2.28	21%
比較例2	0.27	130℃	190℃	2.20	65%

#### 【0058】実施例7

(プレポリマーの製造例)冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物724部、イソフタル酸250部、テレフタル酸24部、およびジブチルチンオキシド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応した後、160℃まで冷却して、これに32部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート188部と2時間反応を行い重量平均分子量12000のイ

クス(融点83℃、熔融粘度25CPS)をトナー材料として用いる以外は実施例1と同様にし、体積平均粒径が6μmの本発明のトナー(4)を得た。

#### 【0056】比較例2

(トナーバインダーの合成)冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物343部、イソフタル酸166部およびジブチルチンオキシド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、80℃まで冷却し、トルエン中にてトルエンジイソシアネート14部を入れ110℃で5時間反応を行い、次いで脱溶剤し、重量平均分子量98000のウレタン変性ポリエステルを得た。ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物363部、イソフタル酸166部を実施例1と同様に重縮合し、ピーク分子量3800、水酸基価25、酸価7の変性されていないポリエステルを得た。上記ウレタン変性ポリエステル350部と変性されていないポリエステル650部をトルエンに溶解、混合後、脱溶剤し、比較トナーバインダー(2)を得た。比較トナーバインダー(2)のT<sub>g</sub>は58℃、酸価は6.4、分子量分布のピークトップは8500であった。

(トナーの作成)比較トナーバインダー(2)100部、カーボンブラック8部を下記の方法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサーを用いて予備混合した後、連続式混練機で混練した。ついでジェット粉砕機微粉砕した後、気流分級機で分級し、体積平均粒径6μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して比較トナー(2)を得た。

#### 【0057】

##### 【表2】

トナーNo.	粉体流動性	定着下限温度	HOT	ID	ヘイズ度
実施例3	0.37	110℃	190℃	2.25	12%
実施例4	0.35	130℃	185℃	2.31	8%
実施例5	0.35	120℃	195℃	2.31	11%
実施例6	0.42	130℃	230℃以上	2.28	21%
比較例2	0.27	130℃	190℃	2.20	65%

ソシアネート基含有プレポリマー(3)を得た。

(ケチミン化合物の製造例)攪拌棒および温度計の付いた反応槽中にイソホロンジイソシアネート30部とメチルエチルケトン70部を仕込み、50℃で5時間反応を行いケチミン化合物(1)を得た。

(変性されていないポリエステルの製造例)上記と同様にビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、230℃で6時間重縮合し、次いで10~15mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応して、ピーク分子量6000の変性されていないポリエステル(C)を得た。

(トナーの製造例) ビーカー内に前記のプレポリマー (1) 15.4部、ポリエステル(c) 64部、酢酸エチル78.6部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、ペンタエリスリトールテトラベネート20部、銅フタロシアンブルー顔料4部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物(1) 2.7部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液(1)とする。ビーカー内にイオン交換水706部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液(日本化学工業(株)製スーパタイト10) 294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に升温し、TK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌しながら、上記トナー材料溶液(1)を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで升温して、ウレア化反応をさせながら溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、体積平均粒径6 $\mu$ mのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー(5)を得た。このトナーのTGは65℃、酸価はトナーから樹脂分を抽出し測定した結果3.6、分子量分布のピークは5600であった。評価結果を表3に示す。

トナーNo.	粉体流動性	GLOSS	HOT	ID	ヘイズ度
実施例7	0.37	150℃	230℃	2.21	18%
実施例8	0.35	150℃	230℃以上	2.25	21%

#### 【0061】[評価方法]

粉体流動性: ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いて静かさ密度を測定した。流動性の良好なトナーほど静かさ密度は大きい。

定着下限温度: 定着ローラーとしてテフロン(登録商標)ローラーを使用した(株)リコー製複写機 PRETER 550(オイル塗布あり)定着部を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ6200紙をセットし複写テストを行った。定着画像をバットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって

例	G' (100℃) dyne/cm <sup>2</sup>	G' (150℃) dyne/cm <sup>2</sup>	tan $\delta$	G' (180℃) dyne/cm <sup>2</sup>	tan $\delta$
実施例1	2.5 $\times 10^4$	1.5 $\times 10^3$	3.5	8.5 $\times 10^2$	4.3
実施例2	3.4 $\times 10^4$	1.6 $\times 10^3$	2.5	7.5 $\times 10^2$	2.6
実施例3	5.5 $\times 10^4$	1.5 $\times 10^3$	6.5	1.0 $\times 10^3$	2.3
実施例4	9.6 $\times 10^3$	1.2 $\times 10^3$	3	1.1 $\times 10^3$	5.5
実施例5	2.5 $\times 10^4$	1.5 $\times 10^4$	1.5	4.0 $\times 10^2$	1.5
実施例6	3.0 $\times 10^4$	1.2 $\times 10^4$	0.5	1.2 $\times 10^3$	1.6
実施例7	5.0 $\times 10^4$	1.5 $\times 10^4$	5.2	1.3 $\times 10^3$	2.6
実施例8	4.2 $\times 10^4$	1.2 $\times 10^4$	1.8	1.3 $\times 10^3$	5.4
比較例1	6.0 $\times 10^3$	2.5 $\times 10^3$	2.5	2.5 $\times 10^3$	1.5
比較例2	3.5 $\times 10^4$	1.7 $\times 10^3$	1.5	1.5 $\times 10^3$	0.3

#### 【0064】

【発明の効果】本発明によれば、優れた光沢性、透明

#### 【0059】実施例8

(プレポリマーの製造例) 実施例1と同様にして、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物669部、イソフタル酸274部および無水トリメリット酸20部を重縮合した後、イソホロンジイソシアネート154部を反応させ、重量平均分子量15000のプレポリマー(4)を得た。

(トナーの製造例) ビーカー内に前記のプレポリマー(2) 15.5部、ポリエステル(c) 64部、酢酸エチル78.8部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、トリメチロールプロパントリベネート20部、銅フタロシアンブルー顔料4部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物(1) 2.4部およびジブチルアミン0.036部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液(2)とする。トナー材料溶液(2)を用い、分散温度を50℃に変える以外は実施例5と同様にしてトナー化し、体積平均粒径6 $\mu$ mの本発明のトナー(6)を得た。T<sub>g</sub>は6.3、酸価は実施例同様の方法で測定した結果5.1、分子量分布のピークは8600であった。評価結果を表3に示す。

#### 【0060】

#### 【表3】

定着下限温度とした。

ホットオフセット発生温度(HOT): 上記定着下限温度と同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもつて定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【0062】各実施例の粘弾性の結果は以下に示す。

#### 【0063】

#### 【表4】

性、色再現性、着色力等を備え、高い画像濃度が得られる乾式トナーおよびその製造方法が提供される。具体的



には、以下の効果を奏する。

1. ウレア結合を有する変性されたポリエステル (i) を少なくともトナーバインダーとして含有する乾式トナーにおいて、前記乾式トナーの貯蔵弾性率  $G'$  が  $100^{\circ}\text{C}$  で  $8.0 \times 10^3 \sim 8.0 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$  の範囲にあり、 $150^{\circ}\text{C}$  で貯蔵弾性率  $G'$  が  $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$  の範囲にあり、且つ損失弾性率  $G''$  と貯蔵弾性率  $G'$  の比 ( $\tan \delta = G'' / G'$ ) が  $10.0$  以下であり、 $180^{\circ}\text{C}$  で貯蔵弾性率  $G'$  が  $2 \times 10^2 \sim 1.5 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$  の範囲にあり、且つ損失弾性率  $G''$  と貯蔵弾性率  $G'$  の比 ( $\tan \delta = G'' / G'$ ) が  $6.0$  以下である粘弾性特性を示すことを特徴とする乾式トナーは、高画質の画像と特にフルカラートナーにおいてホットオフセットと OHP 用紙で十分な透明性が得られる。
2. 上記トナーに使用されるトナーバインダーが、前記変性ポリエステル (i) と共に、変性されていないポリエステル (ii) を含有し、(i) と (ii) の重量比が  $5/95 \sim 80/20$  であることを特徴とする乾式トナーは、低温定着性とホットオフセット性が優れる。
3. 少なくとも樹脂中に分散された融点  $60^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$  のワックスを使用した上記 1 及び上記 2 記載の乾式トナーにおいて、離型幅の広くカラートナーを使用する定

フロントページの続き

(72)発明者 杉山 恒心  
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

着プロセスにおいてオイルレスを可能にしたプロセス設計ができる。

4. 上記 1. 2. 及び 3. のトナーバインダーのピーク分子量が  $1000 \sim 30000$  であり、且つ酸価が  $1 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ 、ガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$  であることを特徴とする乾式トナーは、カラートナーにおける光沢性と透明性に優れた乾式トナーが得られる。

5. 上記 1. ないし 4. に記載の乾式トナーを製造する方法であって、ウレア結合を有するポリエステル (i) を少なくともトナーバインダーとして含有する乾式トナー用組成物を、有機溶剤に溶解又は分散させ、これを水系媒体中で分散する工程を含む乾式トナーの製造方法は、粉体特性にすぐれた高画質のトナーが得られる。

6. 上記 1. ないし 4. に記載の乾式トナーを製造する方法であって、ウレア結合を有するポリエステル (i) のプレポリマーを含むトナー用組成物を、有機溶剤に溶解又は分散させ、これを水系媒体中で分散する工程を含み、前記工程中に、ウレア結合を有するポリエステル (i) を生成させることを特徴とする乾式トナーの製造方法は、低温定着性とホットホットオフセット性、及び光沢性に優れたトナーが得られる。

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB03 CA08 CA14  
DA06 EA03 EA06 EA07 EA10